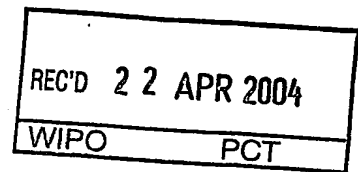


01.4.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 2 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 9 9 0 4 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 9 9 0 4 3]

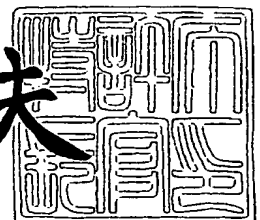
出 願 人 花 王 株 式 会 社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 103K0032

【提出日】 平成15年 4月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 A01N 59/00

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 岡野 哲也

【発明者】

 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

 【氏名】 田村 成

【特許出願人】

 【識別番号】 000000918

 【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100087642

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 古谷 聡

 【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076680

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

 【識別番号】 100091845

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 200747

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 殺菌剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステル、及び (B 1) 過酸化水素又は (B 2) 水中で過酸化水素を放出する無機過酸化物を含有し、(A) と (B 1) 又は (A) と (B 2) から発生する (B 1) のモル比が、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ であり、pH を 8 ～ 12 とした後、pH を 1 以上 7 未満として調製された水溶液として用いられる殺菌剤組成物。

【請求項 2】 (A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステル、及び (B 1) 過酸化水素又は (B 2) 水中で過酸化水素を放出する無機過酸化物を配合して得られ、(A) と (B 1) 又は (A) と (B 2) から発生する (B 1) のモル比が、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ であり、pH を 8 ～ 12 とした後、pH を 1 以上 7 未満として調製された水溶液として用いられる殺菌剤組成物。

【請求項 3】 (A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステルと (B 1) 過酸化水素とを、水中で、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ のモル比で、且つ pH 8 ～ 12 で反応させて得られた有機過酸、並びに水を含有し、25℃における pH が 1 以上 7 未満である殺菌剤組成物。

【請求項 4】 (A) を構成する多価アルコールが、炭素数 2 ～ 12 の多価アルコールである請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項記載の殺菌剤組成物。

【請求項 5】 (A) を構成する有機酸が、炭素数 1 ～ 8 の脂肪酸である請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項記載の殺菌剤組成物。

【請求項 6】 (B 2) が、過炭酸ナトリウム及び過ホウ酸ナトリウムから選ばれる無機過酸化物である請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項記載の殺菌剤組成物。

【請求項 7】 (A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステルと (B 1) 過酸化水素とを、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ のモル比で、水中で pH 8 ～ 12 で反応させ、次いで当該反

応系を pH 1 以上 7 未満として得られた、有機過酸を含有する水溶液を、被殺菌物と接触させる殺菌方法。

【請求項 8】 (A) を構成する多価アルコールが、炭素数 2 ～ 12 の多価アルコールである請求項 7 記載の殺菌方法。

【請求項 9】 (A) を構成する有機酸が、炭素数 1 ～ 8 の脂肪酸である請求項 7 又は 8 記載の殺菌方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、殺菌剤組成物及び殺菌方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、漂白や殺菌、消毒等の作用を示す薬剤はさまざまなものが知られているが、特に塩素系殺菌剤として次亜塩素酸ナトリウム等の次亜塩素酸塩、酸素系殺菌剤として過酸化水素や水中で過酸化水素を発生する過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウム等が主として使用されている。しかしながら、これらの殺菌剤は様々な課題を有しており、例えば次亜塩素酸塩は金属等に対する腐食の問題や誤使用による塩素ガス発生の問題があり、過酸化水素は高度の殺菌効果を得るためには高濃度での使用や長時間の接触を要するといった問題がある。過酸化水素を使用する場合、これらの問題を解消するために、活性化剤を併用して使用時に有機過酸を発生させることで殺菌効果を高める等の対応がとられている。そのような殺菌剤組成物として、特許文献 1 では、無機過酸化物、多価アルコールの有機酸不完全エステル、アルカリ土類金属塩を含有する殺菌剤組成物が開示されているが、pH 7 未満での使用の記載はなく、薬品耐性のより高い芽胞、カビ胞子についての殺菌効果は更に改善の余地がある。また、殺菌剤として有機過酸を適用する方法としては、特許文献 2、3 が挙げられるが、これらは殺菌剤組成物として過酢酸と酢酸と過酸化水素の濃厚な併用が基本となっており、強い刺激臭を伴い取り扱いにくいものである。更に、特許文献 4 では有機過酸発生系において pH を調整し漂白効果を向上させる方法を提案しているが、薬品耐性のより高い芽胞

、カビ孢子についての殺菌力の向上は期待できない。

【0003】

【特許文献1】

特開平6-305920号公報

【特許文献2】

特表平8-500843号公報

【特許文献3】

特開平8-311495号公報

【特許文献4】

特開平5-25497号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高濃度の有機過酸を使用時に効率よく安定に発生させ、高い殺菌力を示す殺菌剤組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステル、及び (B 1) 過酸化水素又は (B 2) 水中で過酸化水素を放出する無機過酸化物を含有し、(A) と (B 1) 又は (A) と (B 2) から発生する (B 1) のモル比が、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ であり、pH を 8 ~ 12 とした後、pH を 1 以上 7 未満として調製された水溶液として用いられる殺菌剤組成物 (以下、第 1 の殺菌剤組成物という) に関する。

【0006】

また、本発明は、(A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステル、及び (B 1) 過酸化水素又は (B 2) 水中で過酸化水素を放出する無機過酸化物を配合して得られ、(A) と (B 1) 又は (A) と (B 2) から発生する (B 1) のモル比が、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ であり、pH を 8 ~ 12 とした後、pH を 1 以上 7 未満として調製された水溶液として用いられる殺菌剤組成物 (以下、第 2 の殺菌剤組成物という) に

関する。

【0007】

また、本発明は、(A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステルと (B1) 過酸化水素とを、水中で、 $(A) / (B1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ のモル比で、且つ pH 8 ~ 12 で反応させて得られた有機過酸、並びに水を含有し、25℃における pH が 1 以上 7 未満である殺菌剤組成物（以下、第 3 の殺菌剤組成物という）に関する。

また、本発明は、(A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステルと (B1) 過酸化水素とを、 $(A) / (B1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ のモル比で、水中で pH 8 ~ 12 で反応させ、次いで当該反応系を pH 1 以上 7 未満として得られた、有機過酸を含有する水溶液を、被殺菌物と接触させる殺菌方法に関する。

【0008】

以下、(A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステルを (A) 成分として、(B1) 過酸化水素を (B1) 成分として、(B2) 水中で過酸化水素を放出する無機過酸化物を (B2) 成分とし、(B1) 成分と (B2) 成分を合わせて (B) 成分として説明する。

【0009】

なお、(B) 成分のうち、(B2) 成分から発生する過酸化水素のモル数とは、過マンガン酸滴定法により求められる (B2) 成分中の過酸化水素濃度（重量％）に、組成物中の (B2) 成分の配合量（g）を乗じて、過酸化水素の分子量である 34 で除することにより求められる値である。

【0010】

【発明の実施の形態】

< (A) 成分 >

(A) 成分の多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステルは、過酸化水素と反応して有機過酸を生じるものである。

【0011】

(A) 成分を構成するための多価アルコールとしては、炭素数 2 ~ 12 のもの

が好ましく、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン等のグリセリン類、グルコース、ショ糖、果糖、ソルビトール、ペンタエリスリトール、アルキルポリグリコシド、アルキルフラノシド等の糖類が挙げられる。

【0012】

また、(A) 成分を構成するための有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、オクタン酸等の脂肪族モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の水酸基を有するヒドロキシカルボン酸等が挙げられるが、好ましくは炭素数 1～8 の飽和又は不飽和の脂肪族モノ又はジカルボン酸が挙げられ、より好ましくは炭素数 1～8 の飽和又は不飽和の脂肪族モノカルボン酸が挙げられる。(A) 成分のエステル化度は限定されない。

【0013】

具体的な (A) 成分としては、グリセリンと炭素数 1～8 の脂肪族モノカルボン酸のエステルが好ましく、なかでもトリアセチンが好ましい。

【0014】

< (B) 成分 >

(B) 成分は、(B 1) 成分の過酸化水素、又は (B 2) 成分の水中で過酸化水素を放出する無機過酸化物であり、組成物が液状の場合は過酸化水素が、粒状、粉状等、固体状の場合は、過炭酸塩、過ホウ酸塩が好ましく、特に過炭酸ナトリウム、過ホウ酸ナトリウムが好ましい。

【0015】

< 第 1 の殺菌剤組成物 >

本発明の第 1 の殺菌剤組成物は、(A) 成分と (B) 成分を含有するが、両者の比率は、(B 1) 成分と (A) 成分が効率的に反応する範囲であることが好ましく、有機過酸生成効率、殺菌効果、製剤安定性等を考慮すると、(A) 成分と (B 1) 成分とのモル比が、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ であり、 $1 / 10 \sim 10 / 1$ 、更に $1 / 5 \sim 10 / 1$ であることが好ましい。また、(A) 成分のエステル基 1 個あたりの (B 1) 成分のモル比は、効率的に有機過酸を生成し、かつ未反応の過酸化水素を低減させる観点から、2 倍モル以下が好ましく

、特に 0.3～2 倍モルが好ましい。(B2) 成分を用いる場合も、上記範囲の (B1) 成分を発生する量で配合することが好ましい。

【0016】

好ましくはこのモル比を満たした上で、本発明の殺菌剤組成物は、(A) 成分を 0.1～90 重量%、更に 0.5～70 重量%、特に 1～50 重量%、(B) 成分を、(B1) 成分として、0.1～50 重量%、更に 0.1～30 重量%、特に 0.1～20 重量%含有することが好ましい。

【0017】

本発明の第1の殺菌剤組成物は、使用時には、pHを8～12、好ましくは9～11とし(第一工程)、次いでpH1以上7未満、好ましくは1～6として(第二工程)調製された水溶液として用いられる。第一工程では、アルカリ性のpH調整剤を、第二工程では酸性のpH調整剤を用いるのが好ましい。このpHは、使用時のものでよいが、好ましくは25℃において上記pHを満たすことである。

【0018】

アルカリ性のpH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等のケイ酸アルカリ金属塩、リン酸3ナトリウム等のアルカリ性を呈するリン酸アルカリ金属塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリ金属塩が挙げられる。また、酸性のpH調整剤としては、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、コハク酸、グルコン酸等の有機酸が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらpH調整剤は、そのまま本発明の第1の殺菌剤組成物中に存在してよい。

【0019】

本発明の第1の殺菌剤組成物は、(A)成分、(B)成分以外にも、界面活性剤、無機又は有機の塩類、金属キレート剤、香料、顔料、染料等を含有することができる。

【0020】

界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤が挙げられる。非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン（以下、POEと記す）アルキルエーテル、POEアルキルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレン・POE（ブロック又はランダム）アルキルエーテル、POEアリールフェニルエーテル、POEスチレン化フェニルエーテル、POEトリベンジルフェニルエーテル等の1価アルコール誘導体型非イオン性界面活性剤；（ポリ）グリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、アルキルポリグリコシド等の多価アルコール誘導体型非イオン性界面活性剤等が挙げられる。陰イオン性界面活性剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、POEアルキルスルホン酸塩、POEアルキルフェニルエーテルスルホン酸塩、POEアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩、POEアリールフェニルエーテルスルホン酸塩、POEアリールフェニルエーテルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、POEトリベンジルフェニルエーテルスルホン酸塩、POEトリベンジルフェニルエーテルリン酸エステル塩等が挙げられる。陽イオン性界面活性剤としては、モノ長鎖アルキル（炭素数8～18）トリメチルアンモニウムクロライド、ジ長鎖アルキル（炭素数8～18）ジメチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム、塩化ベンゼトニウム等が挙げられる。両性界面活性剤としては、アルキルアミノトリメチルグリシン、アルキルジメチルアミノオキシド、アルキルジアミノエチルグリシン塩酸塩等が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。界面活性剤としては、非イオン性界面活性剤が好ましく、多価アルコール誘導体型非イオン性界面活性剤がより好ましい。また、界面活性剤は、本発明の第1の殺菌剤組成物中に0～20重量%、更に0～10重量%含有されることが好ましい。

【0021】

塩類は、pH調整剤として用いられる他に、主として殺菌薬剤の安定化の目的で用いられ、具体的には、コハク酸、マロン酸、クエン酸、グルコン酸、グルタル酸等のカルボン酸金属塩等の有機塩、トリポリリン酸、ヘキサメタリン酸、リ

ン酸等のリン酸化合物金属塩、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の硫酸塩等の無機塩が挙げられる。これらは単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0022】

金属キレート剤としては、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、トリポリリン酸、ポリヒドロキシアクリル酸、有機ホスホン酸等又はこれらの塩が挙げられる。

【0023】

本発明の殺菌剤組成物はさまざまな形態をとることができるが、液状の場合、流動性の高いものが好ましく、水溶液の他、流動性のあるスラリー、ゲル、ペースト状等であってもよい。また、固体状の場合、粒状、粉状、顆粒状、ペレット状等の形状が挙げられる。

【0024】

本発明の第1の殺菌剤組成物は、配合成分のすべてをまとめて包装したものでもよいが、安定性の観点から、(A)成分と(B)成分とを別々に包装した複数剤型のものが好ましい。例えば、(A)成分を含む組成物の包装体(1)と、(B)成分を含む組成物の包装体(2)と、最終的にpHを1以上7未満とするためのpH調整剤(クエン酸等の酸性pH調整剤)を含む組成物の包装体(3)とからなる三剤型の殺菌剤組成物とすることができる。この場合、包装体(2)にアルカリ剤を配合しておき、包装体(1)と包装体(2)の混合物がpH8~12となるように調整することが好ましい。また、特に粉末の組成物の場合、(A)成分と(B)成分が1つの包装体中に共存することも可能であり、例えば、(A)成分と(B)成分とpHを8~12に調整するためのアルカリ剤とを含む組成物の包装体(I)と、最終的にpHを1以上7未満とするためのpH調整剤(クエン酸等の酸性pH調整剤)を含む組成物の包装体(II)とからなる二剤型の殺菌剤組成物とすることができる。

【0025】

本発明の殺菌剤組成物は、使用時には、先の第一工程、第二工程によりpHを調整された、有機過酸を含有する水溶液として用いられる。当該水溶液中の有機

過酸濃度は、10～20,000ppm（重量比、以下同様）、更に10～10,000ppmであることが好ましい。

【0026】

<第2の殺菌剤組成物>

本発明の第2の殺菌剤組成物は、上記本発明の（A）成分と（B）成分とを配合して得られるものであり、第1の殺菌剤組成物同様、（A）成分と（B）成分由来の（B1）成分とのモル比が、 $(A)/(B1) = 1/10 \sim 20/1$ であり、pHを8～12とした後、pHを1以上7未満として調製された水溶液として用いられるものである。（A）成分、（B）成分の具体的な化合物や、好ましい（A）／（B1）のモル比も第1の殺菌剤組成物と同様である。また、第2の殺菌剤組成物にも、前記した界面活性剤、無機又は有機の塩類、金属キレート剤、香料、顔料、染料等を含有することができ、包装の態様も同様とすることができる。

【0027】

<第3の殺菌剤組成物>

本発明の第3の殺菌剤組成物は、（A）成分と（B1）成分とを、水中で、 $(A)/(B1) = 1/10 \sim 20/1$ のモル比で、且つpH8～12で反応させて得られた有機過酸、並びに水を含有し、25℃におけるpHが1以上7未満のものである。（A）成分、（B）成分の具体的な化合物や、好ましい（A）／（B1）のモル比も第1の殺菌剤組成物と同様である。また、第3の殺菌剤組成物にも、前記した界面活性剤、無機又は有機の塩類、金属キレート剤、香料、顔料、染料等を含有することができる。水の量は、組成物中、50重量%以上100重量%未満、更に60重量%以上100重量%未満、特に70重量%以上100重量%未満が好ましい。上記第1の殺菌剤組成物の希釈水溶液同様、本発明の第3の殺菌剤組成物は、有機過酸を含有する水溶液であり、当該水溶液中の有機過酸濃度は、10～20,000ppm、更に10～10,000ppmであることが好ましい。

【0028】

<殺菌方法>

本発明の殺菌方法は、(A)成分と(B1)成分とを、 $(A)/(B1) = 1/10 \sim 20/1$ のモル比で、水中でpH8～12で反応させ、次いで当該反応系をpH1以上7未満として得られた、有機過酸を含有する水溶液（以下、殺菌用水溶液という）を、被殺菌物と接触させるものであり、これには上記した本発明の殺菌剤組成物が好適に用いられる。

【0029】

殺菌用水溶液を被殺菌物と接触させる方法としては、当該水溶液を散布、浸漬、充填、塗布する等の方法が挙げられる。散布する場合は噴霧することが好ましい。また、適当な担体に当該水溶液を含浸させて対象物をふき取っても良い。接触時間は限定されないが、被殺菌物によっては30秒以内、特に10秒以内という短時間でも十分な効果が得られる。また、接触させる際の当該水溶液の温度も限定されないが、10～90℃が好ましく、15～80℃がより好ましい。

【0030】

本発明の殺菌剤組成物や殺菌方法は、高い殺菌効果を有するために、種々の微生物が存在する様々な被殺菌物を殺菌対象とすることができる。例えば、細菌類では大腸菌、サルモネラ菌、黄色ブドウ球菌、緑膿菌等の食中毒や院内感染等の起因菌、黒コウジカビ、カンジダ菌等の真菌類、更には殺菌剤に強い耐性を有する枯草菌等の細菌芽胞や黒コウジカビ等の真菌胞子が挙げられる。このうち、細菌芽胞とは、増殖に適さない環境において作られる耐久性を有する休眠細胞であり、菌体の外側には多重の層状外殻を有している。このような細菌芽胞は薬剤や熱などに対する耐久性が非常に高く、一般的な殺菌では完全に死滅させることは困難である。しかし、本発明の殺菌剤組成物や殺菌方法によれば、このような細菌芽胞に対しても十分な殺菌効果が得られる。

【0031】

このように、本発明の殺菌剤組成物や殺菌方法は、殺菌スペクトルが広く、細菌類のみならず、真菌類や芽胞に対する効果も高いため、幅広い分野での殺菌に有用である。例えば、病院、養護施設、食品加工工場、クリーニング施設、厨房等の壁、床、窓等あるいはそれらで用いられる器具、備品、及び製品用（例えば飲料液用）容器等の殺菌に用いられる。

【0032】

【発明の効果】

本発明の殺菌剤組成物は、殺菌効果が高くしかもその持続性にも優れている。本発明によって、食品工場等の工業的な殺菌から家庭内での殺菌まで幅広い分野において優れた殺菌効果を示す殺菌方法が提供される。

【0033】

【実施例】

実施例 1

表 1～5 に示す量の (A) 成分、(B) 成分及び 50 g のイオン交換水と適量のアルカリ性 pH 調整剤〔炭酸ナトリウム〕とを、200 mL ビーカー内で 20 分間攪拌混合し、その後更に酸性 pH 調整剤〔クエン酸〕を用いて目的の pH に調整した。その際の経時的な有機過酸濃度の変化を測定した。有機過酸濃度は、以下の方法で測定した。結果を表 1～5 に示す。

【0034】

(1) 有機過酸濃度の測定方法

(1-1) 過酸化水素の定量

200 mL のコニカルビーカーに、殺菌剤組成物 2 g を精秤し、20% 硫酸水溶液 10 mL と氷片 2～3 個を加えて溶液を冷却し、触媒として飽和硫酸マンガン水溶液を 1～2 滴加えた後、0.1 mol/L (1/2 規定) 過マンガン酸カリウム水溶液で滴定する。溶液が淡いピンク色を 1～10 秒間呈するところを終点とする。過酸化水素濃度は下記式 (1-1) により算出される。

【0035】

【数 1】

$$\text{過酸化水素濃度(重量\%)} = \frac{0.85 \times T_1 \times F_1}{w_1} \quad (1-1)$$

【0036】

T_1 : 0.1 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液の滴定所要量 (mL)

F_1 : 0.1 mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液のファクター

w_1 : 殺菌剤組成物の重量 (g)

【0037】

(1-2) 有機過酸の定量

300 mL 共栓付三角フラスコに、殺菌剤組成物 1 g を精秤し、20% 硫酸水溶液 10 mL、純水 20 mL 及び飽和ヨウ化カリウム水溶液 2 mL を加えて密栓した後、フラスコを軽く振盪する。これを冷暗所に 5 分間静置した後、0.2 mol/L (1/5 規定) チオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。溶液が淡黄色を示したところで 2% 澱粉水溶液を数滴加えて滴定を続ける。溶液の青紫色が消失したところを終点とする。有機過酸濃度は下記式 (1-2) により算出される。

【0038】

【数 2】

$$\text{有機過酸濃度 (重量\%)} = \frac{\text{有機過酸分子量} \times \left(\frac{T_2 \times F_2}{100 \times w_2} - \frac{H}{34} \right)}{1 \text{ 分子内の過カルボキシル数}} \quad (1-2)$$

【0039】

T_2 : 0.2 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液の滴定所要量 (mL)

F_2 : 0.2 mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液のファクター

H : (1-1) 式で求めた過酸化水素濃度 (重量%)

w_2 : 殺菌剤組成物の重量 (g)

【0040】

【表1】

本発明品										
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
殺菌剤組成物	エチレンジグリコールモノアセテート	2g (0.0192)						3g (0.0288)		
	エチレンジグリコールジアセテート	2g (0.0137)							3g (0.0205)	
	シアセチン		2g (0.0114)							3g (0.0170)
	(A) トリアセチン			2g (0.0092)						
	ペンタエリスリトールテトラアセテート				2g (0.0066)					
	ペンタアセチル-β-D-グルコース					2g (0.0051)				
	グリセリン脂肪酸エステル						2g (0.0092)			
	過酸化水素水(35重量%)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)
	(B) 過炭酸ナトリウム									
	過ホウ酸ナトリウム									
(A)/(B)モル比										
pH(25°C)										
有機過酸濃度 (ppm)	pH調整直後	6900	17000	10000	22900	4500	25800	2700	9800	16100
	pH調整30分後	6800	17000	9600	20300	4500	24100	2700	9600	15700
	pH調整60分後	6600	16800	9100	18600	4300	22000	2500	9300	14200
	pH調整120分後	6200	15200	8200	17500	3900	19800	2000	9000	12300
有機過酸残存率(%)										
89.9 89.4 82.0 76.4 86.7 76.7 74.1 91.8 85.6 76.4										

【0041】

(注) 配合成分の () 内の数値はモル数であり、(B) 成分の () 内のモル数は、過酸化水素としての量である (以下同様)。(A) / (B) モル比は、(A) 成分と過酸化水素のモル比である (以下同様)。また、有機過酸残存率は、 $(\text{pH調整直後の有機過酸濃度}) / (\text{pH調整120分後の有機過酸濃度}) \times 100$ により算出されるものである (以下同様)。また、(A) 成分のうち、グリセリン脂肪酸エステル〔商品名：ホモテックスPT、花王(株)製〕の脂肪酸は、炭素数8のものである (以下同様)。なお、過炭酸ナトリウムは、過酸化水素を22重量%含有し、過ホウ酸ナトリウムは、過酸化水素を20重量%含有していた。

【0042】

【表 2】

		本発明品											
		1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20		
殺菌剤組成物	配合成分	エチレングリコールモノアセテート					5g (0.0481)						
		エチレングリコールジアセテート						5g (0.0342)					
		ジアセチン							5g (0.0284)				
		(A) トリアセチン	3g (0.0138)							5g (0.0229)			
		ペンタエリスリトールテトラアセテート		3g (0.0099)							5g (0.0164)		
		ペンタアセチル-β-D-グルコース			3g (0.0077)							5g (0.0128)	
	(B)	グリセリン脂肪酸エステル				3g (0.0138)							
		過酸化水素水(35重量%)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	
		過炭酸ナトリウム											
		過ホウ酸ナトリウム											
(A)/(B)モル比		0.47	0.34	0.26	0.47	1.64	1.16	0.97	0.78	0.56	0.44		
pH(25℃)		4.9	4.9	4.9	4.9	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8		
有機過酸濃度 (ppm)	pH調整直後	25400	6800	28700	4100	12300	22000	23200	31700	9300	33500		
	pH調整30分後	24300	6100	27400	3900	11700	20500	22200	29900	8600	32000		
	pH調整60分後	23600	5700	26800	3700	10500	18800	21000	27600	7800	30600		
	pH調整120分後	20500	5000	24900	3500	10000	17800	20300	25800	7200	28100		
有機過酸残存率(%)		80.7	73.5	86.8	85.4	81.3	80.9	87.5	81.4	77.4	83.9		

【0043】

【表3】

本発明品												
	1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29	1-30		
殺菌剤組成物	エチレングリコールモノアセテート	2g (0.0192)										
	エチレングリコールジアセテート		2g (0.0137)					3g (0.0205)				
	シアセチン		2g (0.0114)									
	(A) トリアセチン			2g (0.0092)					3g (0.0138)			
	ペンタエリスリトールテトラアセテート				2g (0.0066)							
	ペンタアセチル-β-D-グルコース					2g (0.0051)				3g (0.0077)		
	グリセリン脂肪酸エステル						2g (0.0092)					
	過酸化水素水(35重量%)											
	(B) 過炭酸ナトリウム	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)					
	過ホウ酸ナトリウム							5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)		
有機過酸濃度 (ppm)	(A)/(B)モル比	0.65	0.47	0.39	0.31	0.22	0.17	0.31	0.70	0.47	0.26	
	pH(25°C)	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.5	4.5	4.5	
	pH調整直後	7000	17500	11500	23100	4600	26200	2900	23000	23600	26700	
	pH調整30分後	6900	17000	9800	21500	4400	25100	2800	21600	21500	24300	
	pH調整60分後	6800	16200	9300	19800	4300	22500	2600	20100	19700	23900	
有機過酸残存率(%)	pH調整120分後	6200	15000	8500	18600	3800	20000	2200	19200	18300	21300	
		88.6	85.7	73.9	80.5	82.6	76.3	75.9	83.5	77.5	79.8	

【0044】

【表4】

		比較品										
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	
殺菌剤組成物	配合成分	エチレンジグリコールモノアセテート	0.2g (0.0019)									
		エチレンジグリコールジアセテート					2g (0.0137)					
		シアセチン		0.2g (0.0011)				2g (0.0114)				
		(A) トリアセチン		0.2g (0.0009)					2g (0.0092)			
		ペンタエリスリトールテトラアセテート				0.2g (0.0007)				3g (0.0099)		
		ペンタアセチル-β-D-グルコース									3g (0.0077)	
		グリセリン脂肪酸エステル										3g (0.0138)
		過酸化水素水(35重量%)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)
		(B) 過炭酸ナトリウム										
		過ホウ酸ナトリウム										
(A)/(B)モル比		0.06	0.04	0.03	0.02	0.47	0.39	0.31	0.34	0.26	0.47	
pH(25℃)		4.0	4.0	4.0	4.0	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	
有機過酸濃度 (ppm)	pH調整直後	<1000	<1000	1600	<1000	17000	10000	22900	6800	28700	4100	
	pH調整30分後	<1000	<1000	<1000	<1000	15100	8500	15600	4800	21400	3200	
	pH調整60分後	<1000	<1000	<1000	<1000	10100	6200	11000	3600	16300	2700	
	pH調整120分後	<1000	<1000	<1000	<1000	5600	4300	4200	1300	10300	1600	
有機過酸残存率(%)		—	—	—	—	32.9	43.0	18.3	19.1	35.9	39.0	

【0045】

【表 5】

		比較品									
		1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16	1-17	1-18	1-19	1-20
殺菌剤組成物	配合成分										
	エチレングリコールモリスセート	0.2g (0.0019)									
	エチレングリコールジアセート					2g (0.0137)					
	シアセチン		0.2g (0.0011)				2g (0.0114)				
	(A) トリアセチン			0.2g (0.0009)				2g (0.0092)	3g (0.0138)		
	ペンタエリスリトールテトラアセート				0.2g (0.0007)					3g (0.0099)	
	ヘンタアセチル-β-D-グルコース										3g (0.0077)
	グリセリン脂肪酸エステル										
	過酸化水素水 (35重量%)										
	(B) 過炭酸ナトリウム	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)			4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)			
	過ホウ酸ナトリウム			5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)				5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)
	(A)/(B)モル比	0.06	0.04	0.03	0.02	0.47	0.39	0.31	0.47	0.34	0.26
	pH(25°C)	4.0	4.0	4.2	4.2	9.2	9.2	9.2	9.0	9.0	9.0
	pH調整直後	<1000	<1000	1500	<1000	17500	11500	23100	23600	7000	26700
	有機過酸濃度 (ppm)	<1000	<1000	1000	<1000	15500	9100	15700	15200	5000	21000
	pH調整30分後	<1000	<1000	<1000	<1000	11000	8300	11100	10500	3500	15900
	pH調整60分後	<1000	<1000	<1000	<1000	5700	4600	4700	4300	1200	10100
	pH調整120分後	<1000	<1000	<1000	<1000	32.6	40.0	20.3	18.2	17.1	37.8
	有機過酸残存率(%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

【0046】

実施例 2

表6～9に示す量の(A)成分、(B)成分及び50gのイオン交換水と適量のアルカリ性pH調整剤〔炭酸ナトリウム〕とを、200mLビーカー内で20分間攪拌混合し、その後更に酸性pH調整剤〔クエン酸〕を用いて目的のpHに調整し、殺菌剤組成物を得た。得られた殺菌剤組成物を用いて、以下の方法で殺菌効果を測定した。結果を表6～9に示す。

【0047】

(1) 細菌芽胞の殺滅効果

芽胞形成細菌である、枯草菌 (*Bacillus subtilis* var. *niger*) とサーキュランス菌 (*Bacillus circulans* IF03967) とを、それぞれSCD寒天培地(日本製薬(株)製)に30℃で約4週間前培養した後、寒天培地上に形成されたコロニーを適量かきとって1mLの滅菌水に懸濁し、検鏡して細菌芽胞(以下、芽胞という)の形成を確認した。この懸濁液を2回遠心洗浄後、適量の滅菌水で約 $10^8 \sim 10^9$ cell/mLの菌濃度に調整した(芽胞液1)。この芽胞液1の0.1mLを、表6～9の殺菌剤組成物2mLに接種し、25℃にて120秒間作用させた。その後、直ちに、芽胞液1を含む殺菌剤組成物の0.1mLを、1.0%チオ硫酸ナトリウムを加えたSCDLP培地(日本製薬(株))中に添加して、殺菌剤組成物を不活性化した(芽胞液2)。芽胞液2を、直径9cmの標準寒天培地に0.2mL塗抹して、35℃で36時間培養して、培地上に形成されたコロニー数をカウントすることで残菌数を確認した。

【0048】

(2) カビ胞子の殺滅効果

黒コウジカビ (*Aspergillus niger* IF06341) を、ポテトデキストロース寒天培地(日本製薬(株))に25℃で約4週間前培養した。培地上に発生した菌体をかき取って5mLの滅菌水に懸濁し、ガラスホモジナイザーを用いて懸濁菌液を均一にした。本懸濁液を2回遠心洗浄後、適量の滅菌水で約 $10^8 \sim 10^9$ cell/mLの菌濃度に調整した(胞子液1)。この胞子液1の0.1mLを、表6～9の殺菌剤組成物2mLに接種し、25℃にて120秒作用させた。その後、直ちに、胞子液1を含む殺菌剤組成物の0.1mLを、1.0%チオ硫酸ナトリウムを加えたSCDLP培地(日本製薬(株))中に添加して、殺菌剤組成物を不

活性化した（孢子液 2）。孢子液 2 を、直径 9 c m のポテトデキストロース寒天培地に 0. 2 m L 塗抹して、2 5 ℃ で 3 ～ 4 日間培養して、培地上に形成されたコロニー数をカウントすることで残菌数を確認した。

【 0 0 4 9 】

【表 6】

本発明品											
殺菌剤組成物	配合成分										
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	
(A) ニアセチン	エチレングリコールモノアセテート 2g (0.0192)							3g (0.0288)			
	エチレングリコールジアセテート 2g (0.0137)										
	シアセチン	2g (0.0114)									
	ニアセチン			2g (0.0092)					5g (0.0229)		
	ペンタエリスリトールテトラアセテート				5g (0.0164)						
	ペンタアセチル-β-D-グルコース					2g (0.0051)				5g (0.0128)	
	グリセリン脂肪酸エステル						5g (0.0229)				
	過酸化水素水(35重量%)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	
	(B) 過炭酸ナトリウム										
	過ホウ酸ナトリウム										
(A)/(B) 重量比											
pH(25°C)											
有機過酸濃度(ppm)											
残菌数 (CFU/mL)	枯草菌	<50	<50	<50	<50	<50	150	<50	<50	<50	
	サーキュランズ菌	<50	<50	<50	<50	<50	200	<50	<50	<50	
	黒コウジカビ	<50	<50	<50	<50	<50	150	<50	<50	<50	

【0050】

【表 7】

		本発明品											
		2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20		
殺菌剤組成物	配合成分	エチレンジグリコールモノアセテート	2g (0.0192)										
		エチレンジグリコールジアセテート		2g (0.0137)									
		シアセチン			2g (0.0114)								
		(A) トリアセチン				2g (0.0092)					5g (0.0229)		
		ペンタエリスリトールテトラアセテート					5g (0.0164)						
	(B)	ペンタアセチル-β-D-グルコース						2g (0.0051)					5g (0.0128)
		グリセリン脂肪酸エステル								5g (0.0229)			
		過酸化水素水 (35重量%)											
		過炭酸ナトリウム	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)				
		過ホウ酸ナトリウム									5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)
(A)/(B)モル比		0.65	0.47	0.39	0.31	0.56	0.17	0.78	0.98	0.78	0.44		
pH(25℃)		4.2	4.2	4.2	4.2	3.9	4.2	3.9	4.5	3.9	3.9		
有機過酸濃度(ppm)		4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000		
残菌数 (CFU/mL)	枯草菌	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	200	<50	<50	<50	
	サーキュランス菌	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	200	<50	<50	<50	
	黒コウジカビ	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	250	<50	<50	<50	

【0051】

【表 8】

比較品											
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9	2-10	
殺菌剤組成物	エチレンジグリコールモノアセテート 2g (0.0192)										
	エチレンジグリコールジアセテート				2g (0.0137)						
	シアセチン					2g (0.0114)					
	(A) トリアセチン		2g (0.0092)				2g (0.0092)				
	ベンタエリスリトールテトラアセテート			2g (0.0066)				3g (0.0099)			
	ベンタセチル-β-D-グルコース								3g (0.0077)		
	グリセリン脂肪酸エステル									3g (0.0138)	
	過酸化水素水 (35重量%)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	2.86g (0.0294)	
	(B) 過炭酸ナトリウム										
	過ホウ酸ナトリウム										
配合成分											
(A)/(B)モル比											
pH(25°C)											
有機過酸濃度(ppm)											
残菌数 (CFU/mL)	枯草菌	2.3 × 10 ⁵	2.8 × 10 ⁵	8.5 × 10 ⁶	6.8 × 10 ⁶	3.2 × 10 ⁷	2.9 × 10 ⁷	3.8 × 10 ⁷	2.1 × 10 ⁷	3.3 × 10 ⁷	
	サーキュランス菌	6.2 × 10 ⁵	5.6 × 10 ⁵	1.3 × 10 ⁷	1.9 × 10 ⁷	3.0 × 10 ⁷	2.6 × 10 ⁷	2.1 × 10 ⁷	2.3 × 10 ⁷	2.1 × 10 ⁷	
	黒コウジカビ	5.6 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁶	5.9 × 10 ⁶	8.3 × 10 ⁶	8.1 × 10 ⁷	7.1 × 10 ⁷	7.7 × 10 ⁷	7.5 × 10 ⁷	8.0 × 10 ⁷	

【0052】

【表 9】

		比較品										
		2-11	2-12	2-13	2-14	2-15	2-16	2-17	2-18	2-19	2-20	
殺菌剤組成物	配合成分	エチレングリコールモノアセテート	2g (0.0192)									
		エチレングリコールジアセテート					2g (0.0137)					
		シアセチン		2g (0.0114)				2g (0.0114)				
		(A) トリアセチン			2g (0.0092)				2g (0.0092)			
		ペンタエリスリトールテトラアセテート				2g (0.0066)				3g (0.0099)		
	(B)	ペンタセチル-β-D-グルコース									3g (0.0077)	
		グリセリン脂肪酸エステル										3g (0.0138)
		過酸化水素水(35重量%)										
		過炭酸ナトリウム	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)			4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)	4.55g (0.0294)			
		過ホウ酸ナトリウム			5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)				5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)	5.00g (0.0294)
(A)/(B)モル比		0.65	0.39	0.31	0.22	0.47	0.39	0.31	0.34	0.26	0.47	
pH(25℃)		7.8	7.8	7.9	7.9	9.2	9.2	9.2	9.0	9.0	9.0	
有機過酸濃度(ppm)		4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000	
残菌数 (CFU/mL)	枯草菌	2.1×10 ⁵	2.5×10 ⁵	1.2×10 ⁵	5.6×10 ⁵	6.2×10 ⁷	5.4×10 ⁷	4.9×10 ⁷	5.6×10 ⁷	6.2×10 ⁷	6.8×10 ⁷	
	サーキュランス菌	6.1×10 ⁵	5.9×10 ⁵	6.9×10 ⁵	5.9×10 ⁵	3.6×10 ⁷	2.8×10 ⁷	3.0×10 ⁷	3.9×10 ⁷	3.2×10 ⁷	3.2×10 ⁷	
	黒コウジカビ	7.3×10 ⁴	7.6×10 ⁵	5.8×10 ⁵	6.1×10 ⁵	6.9×10 ⁷	7.6×10 ⁷	7.6×10 ⁷	7.4×10 ⁷	7.5×10 ⁷	8.6×10 ⁷	

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一般細菌のみならず、薬品耐性の高い芽胞やカビ孢子にも高い殺菌力を示す殺菌剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 多価アルコールと水酸基を有していても良い炭化水素基を有する有機酸とのエステル、及び (B 1) 過酸化水素又は (B 2) 水中で過酸化水素を放出する無機過酸化物を含有する殺菌剤組成物を、(A) と (B 1) 又は (A) と (B 2) から発生する (B 1) のモル比が、 $(A) / (B 1) = 1 / 10 \sim 20 / 1$ で、pH を 8 ～ 12 とした後、更に pH を 1 以上 7 未満として調製された水溶液として用いる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 9 9 0 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 9 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社